

19

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-337225**

(43)Date of publication of application : **27.11.2002**

---

(51)Int.Cl.

B29C 55/12  
C08J 5/18  
// B29K 67:00  
C08L 67:02

---

(21)Application number : **2001-147467**

(71)Applicant : **TORAY IND INC**

(22)Date of filing : **17.05.2001**

(72)Inventor : **HASHIMOTO KOKICHI**

**TAKAHASHI KOZO**

**YOSHIDA MINORU**

---

### **(54) BIAXIALLY STRETCHED POLYESTER FILM FOR MOLDING**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a biaxially stretched polyester film for molding excellent in environmental properties, dimensional stability, printability and moldability.

SOLUTION: In the biaxially stretched polyester film for molding comprising a polyester containing an ethylene terephthalate unit and/or an ethylene naphthalate unit as a main constituent component, the melting point of the polyester film is not less than 245°C, and the stress (F200) at the time of 200%- elongation at 150°C of the polyester film and the heat shrinkage factor (SR) at 150°C thereof are specified.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Biaxial-stretching polyester film for shaping which it is polyester film which consists of polyester which makes a main constituent an ethylene terephthalate unit and/or an ethylene naphthalate unit, and the melting point of this polyester film is 245 degrees C or more, and is characterized by satisfying the following formulas I and II.

$F200a + F200b \leq 200$  ... Formula I-1  $\leq SRa + SRb \leq 4$  ... Formula II (the time of 200% expanding of the direction [ in / here / in F200a / 150 degrees C ] of film arbitration -- stress (MPa) --) Stress (MPa) and (%) and the rate of a heat shrink of F200a [ in 150 degrees C and 30 minutes / SRa ] and this direction, and SRb show 150 degrees C in SRa and the cross direction which goes direct, and the rate of a heat shrink for 30 minutes (%) at the time of 200% expanding in the cross direction F200b goes direct with F200a.

[Claim 2] Biaxial-stretching polyester film for shaping according to claim 1 characterized by for the plane orientation multipliers of said polyester film being 0.11-0.15, and whenever [ breaking extension / of the direction of arbitration of this film and the direction of arbitration in 150 degrees C, and the cross direction which goes direct ] being 250% or more, respectively.

[Claim 3] Biaxial-stretching polyester film for shaping according to claim 1 to 2 characterized by the heat history temperature of said polyester film being 180-245 degrees C.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the polyester film used for front faces, such as a metal, wood, paper, and resin, as a sheet for processing. It is related with charges of facing, such as furniture, building materials (wallplate etc.), a housing device, a household-electric-appliances device, and electronic equipment, and the biaxial-stretching polyester film for shaping suitable as a printing base material in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as a sheet for surface treatment, a polyvinyl chloride film is typical and it has been preferably used in respect of workability etc. However, this film has problems, such as a problem of toxic gas generating at the time of a film burning by a fire etc., and bleed out of a plasticizer, and a new material is called for by the rise of consciousness to an EI in recent years.

[0003] In order to solve these demands, the approach using transparent polyester film was mentioned, but in conventional polyester film, although thermal resistance was good, elongation required for fabrication was inadequate, it was not suitable for fabrication nature, and amelioration was desired. As an amelioration technique of polyester film, for example by JP,6-4276,B, the membrane switch film which used the polyethylenenaphthalate film is proposed, and the film with good dimensional stability is obtained.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the technique of JP,6-4276,B of fabrication nature was inadequate, and it was a thing unsuitable for the mold-goods application which needs the pushing depth. Therefore, the place made into the purpose of this invention is to cancel the trouble of the conventional technique, and is to offer the biaxial-stretching polyester film for shaping which it not only excels in environment nature, but is excellent in fabrication nature, such as in mold shaping and embossing shaping, upwards, and was excellent in printing nature and beautiful nature.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned technical problem, this invention takes the following configuration. Namely, biaxial-stretching polyester film for shaping which it is polyester film which consists of polyester which makes a main constituent a (b) ethylene terephthalate unit and/or an ethylene naphthalate unit, and the melting point of this polyester film is 245 degrees C or more, and is characterized by satisfying the following formulas I and II.

$F200a + F200b \leq 200$  ... Formula I-1  $\leq SRA + SRb \leq 4$  ... Formula II (the time of 200% expanding of the direction [ in / here / in F200a / 150 degrees C ] of film arbitration -- stress (MPa) --) Stress (MPa) and (%) and the rate of a heat shrink of F200a [ in 150 degrees C and 30 minutes / SRA ] and this direction, and SRb show 150 degrees C in SRA and the cross direction which goes direct, and the rate of a heat shrink for 30 minutes (%) at the time of 200% expanding in the cross direction F200b goes direct with F200a.

Moreover, the biaxial-stretching polyester film for shaping of this invention has the following desirable

mode.

(b) Biaxial-stretching polyester film for shaping given in (b) characterized by for the plane orientation multipliers of said polyester film being 0.11-0.15, and whenever [ breaking extension / of this film arbitration direction and the direction of arbitration in 150 degrees C, and the cross direction which goes direct ] being 250% or more, respectively.

(c) Biaxial-stretching polyester film for shaping given in either (b) characterized by the heat history temperature of said polyester film being 180-245 degrees C - (b). It comes out.

[0006]

[Embodiment of the Invention] Below, the gestalt of desirable operation of this invention is explained at a detail.

[0007] The polyester used for this invention needs to be a high molecular-weight object constituted by the ester bond, and needs to be polyester which makes a main constituent an ethylene terephthalate unit and/or an ethylene naphthalate unit. By using the polyester of this presentation, it is compatible in thermal resistance and workability. In addition, that it is a main constituent says that the percentage of the ethylene terephthalate unit in polyester and/or an ethylene naphthalate unit is more than 60 mol % here.

[0008] As a dicarboxylic acid component used as a raw material of polyester, hydroxy acid, such as alicycle group dicarboxylic acid, such as aliphatic series dicarboxylic acid, such as aromatic series dicarboxylic acid, such as a terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, diphenyl dicarboxylic acid, diphenylsulfone dicarboxylic acid, difenoxycarboxylic acid, 5-sodium sulfoisophtharate, and a phthalic acid, oxalic acid, a succinic acid, an adipic acid, a sebacic acid, dimer acid, a maleic acid, and a fumaric acid, and cyclo hexyne dicarboxylic acid, and a p-oxy-benzoic acid, etc. can be used, for example. among these, the rate that a terephthalic acid and/or naphthalene dicarboxylic acid close with the polyester in this invention -- the inside of a dicarboxylic acid component -- desirable -- more than 70 mol % -- it is more preferably desirable from the point of thermal resistance and productivity more than 85 mol % and that it is more than 95 mol % especially preferably.

[0009] On the other hand, as a glycol component, aromatic series glycols, such as alicycle group glycols, such as aliphatic series glycols, such as ethylene glycol, a propanediol, butanediol, pentanediol, hexandiol, and neopentyl glycol, and cyclohexane dimethanol, bisphenol A, and Bisphenol S, a diethylene glycol, etc. can be used, for example. among these, the rate that ethylene glycol closes -- desirable -- more than 60 mol % -- it is more preferably desirable from thermal resistance, productivity, and the point of cost more than 70 mol % and that it is more than 85 mol % especially preferably. These dicarboxylic acid components and a glycol component may use two or more sorts together.

[0010] Furthermore, unless the effectiveness of this invention is checked, what copolymerized multifunctional compounds, such as trimellitic acid, trimesic acid, and trimethylol propane, as polyester used for this invention can also be used.

[0011] Although the polyester used for this invention may be one sort of polyester or may be the blend of two or more sorts of polyester, it is the blend of polyethylene terephthalate and polyethylenenaphthalate preferably at the point which raises workability.

[0012] In order that the polyester used by this invention may raise an adhesive property and film production stability more, 0.50 or more dl/g of 0.55 or more dl/g of intrinsic viscosity of polyester is 0.60 or more dl/g especially preferably still more preferably preferably. By less than 0.50 dl/g, the adhesive property to a pasted up base material may fall [ intrinsic viscosity ].

[0013] Although not limited especially as a catalyst at the time of manufacturing the polyester used for this invention, an alkaline earth metal compound, a manganese compound, a cobalt compound, an aluminium compound, an antimony compound, a titanium compound, titanium / silicon multiple oxide, a germanium compound, etc. can be used. A titanium compound, titanium / silicon multiple oxide, and a germanium compound are desirable from the point of catalytic activity especially.

[0014] For example, when adding titanium / silicon catalyst as a catalyst, a terephthalic-acid component and an ethylene glycol component are made to react, then titanium / silicon multiple oxide, and

phosphorus compounds are added, and the method of carrying out a polycondensation reaction and obtaining polyester etc. is preferably adopted until it becomes a fixed diethylene-glycol content under an elevated temperature and reduced pressure succeedingly.

[0015] Although especially the phosphorus compounds added as a thermostabilizer are not limited, a phosphoric acid, phosphorous acid, etc. are used preferably.

[0016] When the polyester film of this invention makes good the beautiful nature of mold goods, weatherability, and color fastness of printing about the amount of catalyst survival, it is desirable that the relation between the amount M of catalyst metal survival in a film (millimol %) and the amount P of Lynn element survival (millimol %) satisfies a degree type.

To  $0.3 \leq M/P \leq 5$  pan, both the productivity of a film and thermal stability especially become good for it to be three or less, and the value of M/P is desirable.

[0017] Moreover, the particle selected by arbitration from external particles, such as a well-known internal particle with a mean particle diameter of 0.01-10 micrometers, an inorganic particle, and/or an organic particle, can be made to contain in polyester. Use of the particle which has the mean particle diameter which exceeds 10 micrometers here may produce a defect on a film. As a particle which can be used, the organic particle which makes a constituent inorganic particles, such as wet and a dry type silica, colloidal silica, silicic acid aluminum, titanium oxide, a calcium carbonate, calcium phosphate, a barium sulfate, an alumina, a mica, a kaolin, clay, and hydroxyapatite, and styrene, silicone, an acrylic acid, a methacrylic acid, polyester, a divinylbenzene, etc., for example can be used. Especially, the organic particle which makes a constituent inorganic particles, such as dry type, wet and a dry type colloid silica, and an alumina, and styrene, silicone, an acrylic acid, a methacrylic acid, polyester, a divinylbenzene, etc. is used preferably. A section particle, an inorganic particle, and an organic particle may use two or more sorts together among these. Moreover, as for these additions, it is desirable that it is 0.01 % of the weight - 50% of the weight of the range in total. If it is less than 0.01 % of the weight, and film rolling up may become difficult and exceeds 50 % of the weight, possibility of causing a big and rough projection, aggravation of transparency and film production nature, etc. will arise.

[0018] From the point of thermal resistance and workability, the melting point of the polyester film of this invention needs to be 245 degrees C or more, and is 248 degrees C - 270 degrees C still more preferably 245-270 degrees C preferably. Since thermal resistance is inferior in the melting point being less than 245 degrees C, it is not desirable. Moreover, if 270 degrees C is exceeded, it will become the inclination for workability to fall.

[0019] The melting point of polyester film is the endoergic peak temperature at the time of the polymer fusion detected at the time of the primary temperature up (1st Run) of a differential scanning calorimeter measuring method (DSC) here.

[0020] The polyester film of this invention needs to satisfy the following types I and II from the point which raises a moldability, printing nature, beautiful nature, and dimensional stability.

$F200a + F200b \leq 200$  ... Formula I-1  $\leq SRA + SRb \leq 4$  ... Formula II (the time of 200% expanding of the direction [ in / here / in F200a / 150 degrees C ] of film arbitration -- stress (MPa) --) Stress (MPa) and (%) and the rate of a heat shrink of F200a [ in 150 degrees C and 30 minutes / SRA ] and this direction, and SRb show 150 degrees C in SRA and the cross direction which goes direct, and the rate of a heat shrink for 30 minutes (%) at the time of 200% expanding in the cross direction F200b goes direct with F200a.

[0021] Formula I It sets, and from the point of a moldability, at the time of stress (F200a), F200a, and 200% expanding in the cross direction which goes direct, the sum of stress (F200b) needs to be 200 or less MPas, and is 150 or less MPas especially preferably 180 or less MPas preferably at the time of 200% expanding of the direction of film arbitration in 150 degrees C. Moreover, it is 0-40MPa that the absolute value of the difference of stress (F200b) is 0-50MPa from the point which makes a moldability homogeneity fitness in each direction at stress (F200a), F200a, and the time of 200% expanding in the cross direction which goes direct at the time of 200% expanding of the direction of film arbitration in 150 degrees C desirable especially preferably.

[0022] In Formula II, the sum of 150 degrees C in F200a, the rate SRA of a heat shrink of this direction

(%) and SRa, and the cross direction that goes direct, and the rate SRb of a heat shrink for 30 minutes (%) needs to be -1 - 4% of range, and is 0 - 2% especially preferably -1 to 3% preferably. [ / in 150 degrees C and 30 minutes ] - If less than 1 and 4 are exceeded, it is not desirable from the point that dimensional stability -- the printing pattern after shaping deforms -- falls.

[0023] moreover -- from the point of the slack prevention at the time of the milkiness prevention and elevated-temperature shaping at the time of shock resistance and fabrication nature excellent in the plane orientation multipliers of the polyester film of this invention being 0.11-0.15, and folding -- desirable -- further -- desirable -- 0.12 to 0.15 -- it is 0.120-0.145 especially preferably.

[0024] Furthermore, it is 0.005 or less that the max at the time of it being desirable that dispersion in a plane orientation multiplier is small, and measuring ten plane orientation multipliers at intervals of 3cm about the longitudinal direction or the cross direction of a film from the flattery nature to each direction and a homogeneity moldability and the minimum difference are 0.02 or less especially preferably 0.01 or less desirable still more preferably.

[0025] Moreover, difference of the refractive index of the longitudinal direction of the polyester film of a moldability and shock resistance, and lamination nature to this invention, and a lateral refractive index (birefringence) - It is -0.020--0.003 that it is 0.030-0.001 desirable still more preferably.

[0026] Moreover, as for whenever [ breaking extension / of the direction of film arbitration and the direction of arbitration, and the cross direction which goes direct ], it is desirable that it is 250% or more, respectively. [ in / in the polyester film of this invention / 150 degrees C from the point of a moldability ] It is 280% or more still more preferably, and is 300% or more especially preferably. When it fabricates that whenever [ breaking extension ] is less than 250%, elongation is insufficient and it is easy to become poor shaping, such as film peeling. As for the sum total of whenever [ breaking extension / of the direction which inclined to the clockwise rotation 45 degrees from film arbitration in 150 more degrees C ], and, whenever [ breaking extension / of the direction to which 135 degrees inclined ], it is desirable that it is 500% or more, and it is 560% or more more preferably.

[0027] Furthermore, the heat history temperature of the polyester film of this invention has the desirable range of 180-245 degrees C. It is 200-245 degrees C especially preferably. If dimensional stability tends to get worse that heat history temperature is less than 180 degrees C and 245 degrees C is exceeded, a film tear etc. may arise.

[0028] in addition, heat history temperature -- differential scan calorimetric analysis measurement -- a law -- the sub endoergic peak temperature resulting from heat treatment is searched for near [ to the peak temperature (melting point) of the endoergic melting curve detected at the time of the primary temperature up (1st Run) of a method (DSC) ], and the sub endoergic peak temperature is made into heat history temperature.

[0029] Moreover, as for the degree of crystallinity of the polyester film of this invention, it is desirable from the point of thermal resistance, shock resistance, and dimensional stability that it is 50% or more, and it is 50 - 55% more preferably.

[0030] Moreover, as for the thickness nonuniformity of the polyester film of this invention, it is preferably desirable from points, such as printing nature and workability, that it is 10% especially preferably 15% or less.

[0031] It is desirable still more desirable that points, such as printing nature to a film, workability, and an adhesive property, to wetting surface tension is 50 or more mN/m, and the polyester film of this invention is 56 or more mN/m. Although wetted-surface tension can manufacture the film of 50 or more mN/m by performing surface treatment, for example, approaches, such as corona-discharge-treatment, plasma treatment, flame treatment, UV irradiation processing, electron-beam-irradiation processing, chemicals processing, physical surface roughening process, and surface spreading processing, are mentioned, especially an art will not be limited if it is the range which does not spoil the effectiveness of this invention. Especially, corona discharge treatment is simple and effective technique, and can be used preferably.

[0032] Moreover, various coatings may be performed, and the spreading matter, an approach, and thickness will not be especially limited to the polyester film of this invention, if it is the range which

does not spoil the effectiveness of this invention.

[0033] Moreover, 60-degree specular gloss of the point of the beautiful nature after printing to a film is desirable, and the polyester film of this invention is 90% or more especially preferably 60% or more.

[0034] The polyester film of this invention has that good the 20-60Eq /of the point which raises the adhesive property of a film and a pasted up base material and the workability after adhesion to whose amounts of carboxyl end groups is [ t ] 30-50Eq/t still more preferably preferably.

[0035] The polyester film of this invention needs to carry out biaxial stretching of the polyester. By carrying out biaxial stretching, the film which was excellent in thermal resistance and dimension nature can be obtained.

[0036] Moreover, the polyester film of this invention can be made into a laminated structure as shown in JP,9-24588,A, using the polyester with which classes differ. Although not limited, especially the laminating gestalt of this laminated film can mention laminating gestalten, such as A/B, B/A/B, and C/A/B, when one layer is expressed with an alphabet single character, for example.

[0037] It is 15-300 micrometers that it is the point of a moldability, the covering nature to a base material, the protection nature on the front face of a base material, and design nature, and is 10-500 micrometers desirable still more preferably, and the thickness of the biaxial-stretching polyester film for shaping of this invention is 20-200 micrometers especially preferably.

[0038] Although not limited, after supply a well-known melting extruder, extruding in the shape of a sheet from a slit-like die, making it stick to a casting drum with methods, such as electrostatic impression, carrying out cooling solidification, after drying polyester if needed, for example and obtaining a non-extended sheet especially as the manufacture approach of the polyester film of this invention, the approach of extending this non-extended sheet is mentioned.

[0039] As this extension method, any of coincidence biaxial stretching and serial biaxial stretching are sufficient. That is, a non-extended sheet is extended and heat-treated crosswise [ of a film / the longitudinal direction and crosswise ], and the method of obtaining the film of the planar orientation degree made into the purpose is adopted. The coincidence [ which is extended to the longitudinal direction after / which is extended crosswise / after what is depended on a tenter method in respect of the quality of a film in these methods is desirable and extending to a longitudinal direction / extending a biaxial-stretching method or crosswise serially ] biaxial-stretching method which extends mostly a biaxial-stretching method or a longitudinal direction, and the cross direction to coincidence serially is desirable from the point of dispersion control [ in a plane orientation multiplier ], and thickness nonuniformity control, and it is used.

[0040] As draw magnification of biaxial stretching, they are 1.7 to 4.0 times preferably 1.6 to 4.2 times in each direction of a longitudinal direction and the cross direction. In this case, the draw magnification of a longitudinal direction and the cross direction may enlarge whichever, and is good also as the same.

[0041] Moreover, an extension rate has desirable 1,000% 200,000% part for /- and thing [ a part for /]. Moreover, with [ extension temperature ] \*\* [ below ] (glass transition temperature +100), it can be made into the temperature of arbitration more than the glass transition temperature of polyester, but it is desirable to extend in 80-170 degrees C preferably.

[0042] It is desirable that a longitudinal direction carries out multistage extension at the point which is easy to raise the ductility of the film in 150 degrees C as a still more desirable approach. Although based also on the planar orientation degree of the target film, carrying out vertical (longitudinal direction) extension in the range below \*\* (Tg+50) more than Tg first in the 1st step, and carrying out vertical extension in the range below \*\* (Tg+100) more than Tg by the 2nd step further is used preferably. The 1.5 to 2.0 times as many range of longitudinal magnification as this is [ at the 1st step ] desirable in the 1.2 to 2.0 times as many range as this, and the 2nd step. Of course, three or more steps of multistage extensions may be performed.

[0043] After carrying out biaxial stretching of the non-extended sheet, it is desirable to heat-treat a film. This heat treatment can be performed by the inside of oven, or the heated roll superiors and the approach of conventionally well-known arbitration. Although heat treatment can be made into the temperature of with a 120-degree-C or more film temperature [ 245 degree-C or less ] arbitration, it is 180-245 degrees

C preferably.

[0044] Moreover, although heat treatment time amount can be made into the time amount of arbitration, it is good to carry out for 1 - 60 seconds preferably. In addition, this heat treatment may go, loosening a film crosswise [ the / longitudinal direction and/or crosswise ]. Furthermore, it is [ extension / re-] good in a 1-time or more line to each direction, and heat treatment may be performed after that.

[0045] Moreover, it is desirable to prepare two or more steps of multiplex-heat-treatment zones, and to heat-treat a film from the point which makes heat shrink nature good. For example, when the good heat shrink nature in 150 degrees C is required, 185 degrees C or more 245 degrees C or less are made into 215 degrees C or more 245 degrees C or less especially preferably, and, as for the 1st-step heat treatment zone, it is more preferably desirable the temperature of 180-degree-C or more arbitration 245 degrees C or less and to make the 2nd-step heat treatment zone into the temperature requirement below the 150-degree-C or more 1st-step heat treatment zone temperature. It is desirable to prepare three or more steps of multiplex-heat-treatment zones still more preferably, and to cool gradually to the temperature of the rate of a heat shrink made into the purpose.

[0046] The biaxial-stretching polyester film for shaping of this invention is used for a shaping application. That is, although it will not be limited especially if it is a shaping application, it is made to stick, and it sticks on a metal, wood, paper, resin, etc., and can use for them, for example. After preparing a pattern layer or a coloring layer in these pasted up material front faces by printing etc., through heat adhesion or adhesives, the polyester film of this invention is stuck, or a pattern layer or a coloring layer is prepared in the polyester film of this invention by printing etc., and a pattern layer or coloring layer side is stuck on various pasted up materials, and, specifically, can be used for them.

[0047] As adhesives, here, for example Urea resin system adhesives, melamine resin adhesive, Phenol resin adhesive, alpha-olefin resin adhesive, the adhesives by the aquosity macromolecule and the mixture of isocyanate, Epoxy system adhesives, solution mold polyvinyl acetate adhesive, emulsion mold polyvinyl acetate adhesive, Acrylic emulsion adhesive, hot melt adhesive, cyanoacrylate adhesive, Polyurethane adhesive, chloroprene rubber system adhesives, nitrile rubber adhesive, SBR system adhesives, denaturation rubber emulsion system adhesives, ethylene copolymer adhesive, resorcinol resin adhesive, natural rubber adhesies, cellulosic adhesive, a starch thickening agent, a dextrin, etc. can be used.

[0048] The biaxial-stretching polyester film for shaping of this invention can be used suitable for imprint in mold etc. It is concrete, It can use suitable for the application which performs shaping of printing and a member to coincidence by using the polyester film of this invention, producing the multilayer sheet which consists of the film / mold release layer / top layer (rebound ace court layer) / a printing layer / a glue line of this invention, slushing resin on it, and exfoliating the film of this invention. In addition, / expresses a laminating here.

[0049] Moreover, the biaxial-stretching polyester film for shaping of this invention can be used suitable also for shaping applications, such as injection molding decoration.

[0050] Although not limited especially as resin used for imprint in mold or injection molding decoration, since an adhesive property and adhesion with a film have ABS plastics, acrylic resin, the good polycarbonate, etc., it is used preferably, for example.

[0051] After the biaxial-stretching polyester film for shaping of this invention being able to perform various surface treatment, such as embossing and printing, and being able to use it for shaping, for example, printing it on a film, it can fabricate lamination, bending processing, compression processing, etc. to a steel plate, and they can be suitably used for it as the charge of facing of furniture, building materials (wallplate etc.), a housing device, a household-electric-appliances device, and electronic equipment, and a printing base material.

[0052]

[Example] Next, although an example explains the effectiveness of this invention, this invention is not limited to these examples. First, the measuring method and the evaluation approach of a characteristic value are shown below.

[0053] [The measuring method and the evaluation approach] of a characteristic value

(1) The melting point ( $T_m$ ) and heat history temperature Seiko Instrument Peak temperature of an endoergic melting curve at the time of carrying out the temperature up of the 5mg of the film samples by part for programming-rate/of 10 degrees C from a room temperature was made into the melting point ( $T_m$ ) using the Make Differential Scan calorimetric analysis equipment DSCII mold. Moreover, the sub endoergic peak resulting from heat treatment is detected near [ to the peak temperature (melting point) of an endoergic melting curve at the time of carrying out the primary temperature up (1st Run) of the heat history temperature ]. This sub endoergic peak temperature was made into heat history temperature.

[0054] (2) Intrinsic-viscosity polyester was dissolved in orthochromatic chlorophenol, and it measured in 25 degrees C.

[0055] (3) At the time of 200% expanding, whenever [ stress (F200) and breaking extension ], from the direction of arbitration of a film sample and the direction of arbitration, and the film sample of the cross direction (direction to which 90 degrees inclined clockwise) which goes direct, the sample with a die length [ of 150mm ] and a width of face of 10mm was started in each direction, and it measured on 150-degree C conditions according to ASTM-D -882-81 (A law). It asked for whenever [ stress / at the time of 200% expanding of each direction / , and breaking extension ] from the obtained stress-strain curve.

[0056] (4) The rate of a heat shrink (SR)

After having cut the film for between the marked lines of the direction of arbitration of a film sample and the direction of arbitration, and the cross direction that goes direct to 10mm for 200mm, having hung the film sample in the die-length direction, adding the 1g load in the die-length direction and heating for 30 minutes using 150-degree C hot blast, the die length between the marked lines was measured and the amount of contraction of a film was calculated by the percentage (%) as a rate to the Hara dimension. In addition, what the film elongated indicated by minus (-).

[0057] (5) A plane orientation multiplier (fn), a birefringence (deltan)

The refractive index of a film was measured using the Abbe refractometer made from ATAGO by making a sodium D line (wavelength of 589nm) into the light source. It asked for the refractive index of  $n_{\gamma}$  of the direction of arbitration in a film plane, refractive-index [ of the longitudinal direction which goes to it direct ]  $n_{\beta}$ , and refractive-index  $n_{\alpha}$  of the thickness direction, and asked for the plane orientation multiplier (fn) and the birefringence (deltan) by the following type.

$fn = (n_{\gamma} + n_{\beta}) / n_{\alpha}$ ,  $deltan = n_{\gamma} - n_{\beta}$  (6) mean-particle-diameter film to resin -- plasma low temperature -- ashing -- it removes with an approach and a particle is exposed. Here, although resin ashes processing conditions, they choose the conditions from which a particle does not receive a damage. 5,000-10,000 particle numbers were observed for this under the scanning microscope, the particle image was processed with the image processing system, and it asked for mean particle diameter from the projected area diameter. When a particle was an internal particle, the film cross section was cut, the ultrathin section with a thickness of about 0.1-1 micrometer was produced, the photograph was taken for about 5,000 to 20,000 scale factor using the transmission electron microscope (ten sheets: 25cmx25cm), and the diameter of mean dispersion of an internal particle was calculated from the projected area diameter.

[0058] (7) Heat treatment for 100 degree-Cx 30 minutes was carried out for the film before printing nature printing, and silk printing of four colors was performed after that. After printing of each color, desiccation for 80 degree-Cx 30 minutes was performed, respectively. Printing nature was judged on the following criteria by the print quality at this time, and clearness.

O : it is clear and printing gap of each color cannot be seen on visual level.

\*\* : Although gap of printing etc. can see a little on the level which brought the eye close to the distance of about 20cm, and was observed visually, the appearance is good in general on the level which left 20cm or more and was observed.

x : The printing gap by each color can see, and nonuniformity arises in printing, and an appearance is remarkably bad.

(O, \*\*:success, x: Rejection) .

[0059] (8) The ABS plastics heated at 245 degrees C were slushed into the moldability film (injection

molding), and the household-electric-appliances touch panel with which the front face was covered with the film was produced. The shaping condition of the film at this time was observed visually, and it judged by the following criteria.

O : an appearance is very good.

\*\* : Although some Siwa is observable, it is the level which is satisfactory practically.

x : Fracture is observed by the film. Or big Siwa enters and an appearance is remarkably bad.

(O, \*\*:success, x: Rejection) .

[0060] (9) Visual observation of the clearness of vacuum evaporationo gloss was carried out from the opposite side of a vacuum evaporationo side after vapor-depositing aluminum on a beautiful nature film. Here, the vacuum plating of aluminium sets a film in the vacuum evaporation system possessing a film traveller, and is run a film through a cooling metal drum. It vapor-deposits carrying out heating evaporation of the aluminum metal at this time. A transit film plane is made to carry out the condensation deposition of the aluminum metal, and a vacuum-plating-of-aluminium layer is formed and rolled round. The slit of the film which returned and rolled round after vacuum evaporationo and the inside of a vacuum evaporation system to ordinary pressure was carried out, and it considered as the vacuum evaporationo film. The thickness of the vacuum-plating-of-aluminium membrane layer of this vacuum evaporationo film was 45nm. With the transmission electron microscope (TEM), the thickness of a vacuum evaporationo membrane layer took a photograph of the cross section of a film on condition that the following, and measured it.

\*\* \*\*: -- JEM[ by JEOL Co., Ltd. ]-1200EX observation scale-factor: -- 400,000 time acceleration electronic: -- 100kV.

The clearness of vacuum evaporationo gloss judged beautiful nature on the following criteria.

O : vacuum evaporationo gloss is very clear.

although \*\*:vacuum evaporationo gloss is not a little clear -- an exterior -- it is satisfactory.

x : Vacuum evaporationo gloss has bloomed cloudy and an appearance is remarkably bad.

(O, \*\*:success, x: Rejection) .

[0061] (Example 1) As polyester, reduced pressure drying of the oxidization silicon particle of 1.0 micrometers of mean diameters was carried out at 180 degrees C for 4 hours using the polyethylene terephthalate (magnesium compound and antimony compound system catalyst, intrinsic-viscosity 0.65 dl/g, melting point of 257 degrees C) pellet contained 0.1% of the weight. Supplied the melting extruder after desiccation, extruded in the shape of a sheet from the slit-like die, it was made to stick to a mirror plane cooling drum by electrostatic impression (6kV), cooling solidification was carried out, and it considered as the non-extended sheet. First this non-extended sheet with 120-degree-C heating roller to a longitudinal direction after a preheating for 7 seconds at 105 degrees C in the 1st step 1.5 times, 115-degree-C heating roller performs extension 2.8 times the vertical total scale factor [ 1.87 times and ] of this in the 2nd step. After extending 2.9 times crosswise after a preheating for 6 seconds at the temperature of 95 degrees C furthermore in 115-degree-C heating zone, It was the 1st step, and it performed with the film temperature of 155 degrees C crosswise in 4% of relaxation, and the 2nd step, the film temperature of 236 degrees C performed heat treatment for 5 seconds each by 1% of relaxation crosswise, and the biaxial-stretching polyester film for shaping with a thickness of 75 micrometers was obtained. It evaluated by performing corona discharge treatment on one side of the obtained film. The result was shown in Table 1.

[0062] (Example 2) Using the pellet which blended the same polyethylene terephthalate 50 weight section as an example 1, and the polyethylenenaphthalate (phosphoric acid is added by making magnesium compound and antimony compound into catalyst, and they are polymerization, intrinsic-viscosity 0.69 dl/g, and the melting point of 270 degrees C) 50 weight section as polyester, the pellet was dried, the extruder was supplied, and the non-extended sheet was produced by the same approach as an example 1. After a preheating this non-extended sheet with 120-degree-C heating roller to a longitudinal direction for 6 seconds at 110 degrees C in the 1st step Subsequently, 1.5 times, 115-degree-C heating roller performs extension 2.5 times the vertical total scale factor [ 1.67 times and ] of this in the 2nd step. It is 100 degrees C. Crosswise with the film temperature of 246 degrees C 2.9 times

at 115 degrees C in a longitudinal direction after a 6-second preheating in extension and the 1st step 4% of relaxation, It heat-treated for 5 seconds each by 1% of relaxation crosswise with the film temperature of 155 degrees C in the 2nd step, and the biaxial-stretching polyester film for shaping with a thickness of 75 micrometers was obtained like the example 1 except having made other conditions into the conditions of Table 1. The result was shown in Table 1.

[0063] (Example 3) As polyester, using the polyethylene terephthalate (an antimony system catalyst, intrinsic-viscosity 0.6 dl/g, melting point of 256 degrees C) which contains the alumina particle of 0.2 micrometers of mean diameters 0.05% of the weight, the vacuum drying of the pellet was carried out for 180-degree-C 4 hours, and supplied the melting extruder, extruded in the shape of a sheet from the slit-like die, it was made to stick to a mirror plane cooling drum by electrostatic impression (6kV), cooling solidification was carried out, and it considered as the non-extended sheet. A longitudinal direction and the cross direction this non-extended sheet at 120 degrees C after a 4-second preheating by 100 degrees C in the 1st step 1.5 times, Coincidence biaxial stretching is carried out by one 3.0 times the total scale factor [ 2.0 times and ] of this at 115 degrees C in the 2nd step. heat treatment -- a longitudinal direction and the cross direction -- the 1st step -- the film temperature of 220 degrees C -- 4% of relaxation, and the 2nd step -- the film temperature of 155 degrees C -- 1% of relaxation -- it carried out for 3 seconds each and the biaxial-stretching polyester film for shaping with a thickness of 100 micrometers was obtained. It evaluated by performing corona discharge treatment on one side of the obtained film. The result was shown in Table 1.

[0064] (Example 4) Using what blended as polyester the polyethylene terephthalate 80 weight section and the polypropylene terephthalate (titanium system catalyst, intrinsic-viscosity 0.9 dl/g, 10Eq [t ] carboxyl end group, M/P=5) 20 weight section which were used in the example 1, reduced pressure drying of it was carried out at 150 degrees C for 5 hours, the extruder was supplied, and the non-extended sheet was produced by the same approach as an example 1. Subsequently, the biaxial-stretching polyester film for shaping with a thickness of 75 micrometers was obtained for this non-extended sheet like the example 1 after the preheating for 4 seconds at 95 degrees C except 115-degree-C heating roller having performed 1.5 times, and 120-degree-C heating roller having performed extension 3.1 times the vertical total scale factor [ 2.07 times and ] of this to the longitudinal direction in the 2nd step in the 1st step. It evaluated by performing corona discharge treatment on one side of the obtained film. The result was shown in Table 1.

[0065] (Example 1 of a comparison) the isophthalic acid 11 mol % copolymerization polyethylene terephthalate (a magnesium system + antimony system catalyst --) which contains a calcium-carbonate particle (0.1 % of the weight) with a mean particle diameter of 1.0 micrometers as polyester Intrinsic-viscosity 0.60 dl/g, a 25Eq [t ] carboxyl end group, and the polyester that carried out the polymerization of M/P=6 are used. Extend to a longitudinal direction after a preheating for 6 seconds at 90 degrees C, and extension conditions are extended 3.1 times at 95 degrees C. After extending crosswise after the 6-second preheating at 110 degrees C and extending 3.1 times at 115 degrees C, biaxial-stretching polyester film with a thickness of 75 micrometers was obtained crosswise for heat treatment like the example 1 with the film temperature of 180 degrees C 2% of relaxation, and except having carried out for 5 seconds. It evaluated by performing corona discharge treatment on one side of the obtained film. The melting point of polyester film was 238 degrees C. The result was shown in Table 2.

[0066] The polyethylene terephthalate of an example 1 is used as polyester. (Example 2 of a comparison) The roll which heated extension conditions at 100 degrees C after the preheating for 7 seconds at 95 degrees C performs 3.5 times as many extension as this to a longitudinal direction. After extending 3.3 times at 115 degrees C crosswise after a preheating for 5 seconds with the temperature of 115 degrees C furthermore, biaxial-stretching polyester film with a thickness of 75 micrometers was obtained like the example 1 at 210 degrees C with film temperature except having performed 5% of relaxation, and heat treatment for 5 seconds crosswise. It evaluated by performing corona discharge treatment on one side of the obtained film. The result was shown in Table 2.

[0067]

[Table 1]

表 1

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	
ポリマー			PET	PET (50) PEN (50)	PET	PET (80) PPT (20)	
粒子 添加量 (wt%)			シリカ 0.10	シリカ 0.05	アルミナ 0.05	シリカ 0.08	
融点, T <sub>m</sub> (°C)			257	263	256	248	
固有粘度 (dl/g)			0.65	0.67	0.60	0.77	
延伸 条件	延伸方式		逐次2軸	逐次2軸	同時2軸	逐次2軸	
	縦	予熱温度・時間	105°C×7秒	110°C×6秒	100°C×4秒	95°C×4秒	
		1段延伸温度・倍率	120°C×1.5	120°C×1.5	120°C×1.5	115°C×1.5	
		2段延伸温度・倍率	115°C×1.87	115°C×1.67	115°C×2.0	120°C×2.07	
		トータル延伸倍率	2.8	2.6	(3.0)	3.1	
	横	予熱温度・時間	95°C×6秒	100°C×6秒	—	95°C×6秒	
		延伸温度・倍率	115°C×2.9	115°C×2.9	—	115°C×2.9	
	熱 処 理	1 段	フィルム温度・時間	236°C×5秒	246°C×5秒	220°C×3秒	236°C×5秒
			弛緩 (%)	4.0	4.0	4.0	4.0
		2 段	フィルム温度・時間	155°C×5秒	155°C×5秒	155°C×3秒	155°C×5秒
			弛緩 (%)	1.0	1.0	1.0	1.0
厚み (μm)			75	75	75	75	
フ ィ ル ム 特 性	F200a (0°)+F200b (90°) (MPa)		165	125	145	115	
	F200a (45°)+F200b (135°) (MPa)		145	115	150	115	
	SRa (0°)+SRb (90°) (%)		2.2	1.5	2.8	2.2	
	SRa (45°)+SRb (135°) (%)		2.1	1.6	2.8	2.2	
	面配向係数 f <sub>n</sub>		0.142	0.135	0.147	0.145	
	破断伸度 (%) at150°C	0°	350	380	340	330	
		45°	330	310	300	290	
		90°	260	250	290	280	
		135°	310	310	320	360	
	熱履歴温度 (°C)		233	243	217	232	
評 価	印刷性		○	○	○	○	
	成形性		○	△	○	○	
	美麗性		○	○	○	○	

[0068]

[Table 2]

表 2

		比較例 1	比較例 2
ポリマー		PET/I	PET
粒子 添加量 (wt%)		炭酸カルシウム 0.10	シリカ 0.10
融点 $T_m$ (°C)		238	257
固有粘度 (dl/g)		0.60	0.65
延伸 条件	延伸方式	逐次2軸	逐次2軸
	縦 予熱温度・時間	90°C×6秒	95°C×7秒
	縦 延伸温度・倍率	95°C×3.1	100°C×3.5
	横 予熱温度・時間	110°C×6秒	115°C×5秒
	横 延伸温度・倍率	115°C×3.1	115°C×3.3
	熱処理 加熱温度・時間	180°C×5秒	210°C×5秒
	弛緩 (%)	2	5
厚み (μm)		75	75
特性	F200a (0°)+F200b (90°) (MPa)	265	280
	F200a (45°)+F200b (135°) (MPa)	240	270
	SRa (0°)+SRb (90°) (%)	4.8	1.0
	SRa (45°)+SRb (135°) (%)	5.0	0.9
	面配向係数 $f_n$	0.159	0.163
	破断伸度 (%) at150°C	0°	260
		45°	230
		90°	200
		135°	210
	熱履歴温度 (°C)	176	207
評価	印刷性	×	○
	成形性	×	×
	美観性	×	×

[0069] In addition, the notation of front Naka is as follows.

PET : polyethylene terephthalate PEN : Polyethylenenaphthalate PPT : Polypropylene terephthalate  
 PET/I: Isophthalic acid copolymerization polyethylene terephthalate F200a (0 degree) : it is stress (MPa)  
 at the time of 200% expanding at 150 degrees C of the direction of arbitration of a film sample.

F200a (45 degrees) : it is stress (MPa) at the time of 200% expanding at 150 degrees C of the direction  
 of arbitration of a film sample, and the direction which inclined to the clockwise rotation 45 degrees.

F200b (90 degrees) : it is stress (MPa) at the time of 200% expanding at 150 degrees C of the direction  
 of arbitration of a film sample, and the direction which inclined to the clockwise rotation 90 degrees.

F200b (135 degrees): It is stress (MPa) at the time of 200% expanding at 150 degrees C of the direction  
 of arbitration of a film sample, and the direction which inclined to the clockwise rotation 135 degrees.

SRa (0 degree) : 150-degree C rate of a heat shrink of the direction of arbitration of a film sample (%)

SRa (45 degrees) : 150-degree C rate of a heat shrink of the direction of arbitration of a film sample, and  
 the direction which inclined to the clockwise rotation 45 degrees (%)

SRb (90 degrees) : 150-degree C rate of a heat shrink of the direction of arbitration of a film sample, and  
 the direction which inclined to the clockwise rotation 90 degrees (%)

SRb (135 degrees) : 150-degree C rate of a heat shrink of the direction of arbitration of a film sample,  
 and the direction which inclined to the clockwise rotation 135 degrees (%)

The semantics of the include angle under notation is as follows.

[0070] 0 degree : The 45 degrees of the directions of arbitration of a film sample : The direction of  
 arbitration of a film sample, and 90 degrees of directions which inclined to the clockwise rotation 45  
 degrees : The direction of arbitration of a film sample, and 135 degrees of directions which inclined to

the clockwise rotation 90 degrees : So that the result of the direction table 1 to which 135 degrees inclined may show the direction of arbitration and clockwise rotation of a film sample The biaxial-stretching polyester film for shaping obtained in the examples 1-4 was a film excellent in both printing nature a moldability and beautiful nature. On the other hand, as shown in Table 2, the polyester film obtained in the example 1 of a comparison had the low melting point, and was inferior in printing nature, a moldability, and all beautiful nature. Moreover, stress separates from the range of this invention at the time of expanding, and the film obtained in the example 2 of a comparison was inferior in a moldability and beautiful nature.

[0071]

[Effect of the Invention] With the biaxial-stretching polyester film for shaping obtained by this invention, the biaxial-stretching polyester film for shaping excellent in environment nature, dimensional stability, printing nature, a moldability, and beautiful nature can be offered.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J・P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-337225

(P2002-337225A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002.11.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 2 9 C 55/12		B 2 9 C 55/12	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	CFD	C 0 8 J 5/18	CFD 4 F 2 1 0
// B 2 9 K 67:00		B 2 9 K 67:00	
C 0 8 L 67:02		C 0 8 L 67:02	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-147467(P2001-147467)

(22) 出願日 平成13年5月17日 (2001.5.17)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 橋本 幸吉

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 高橋 弘造

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 吉田 実

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成形用二軸延伸ポリエステルフィルム

(57) 【要約】

【課題】 環境性、寸法安定性、印刷性、成形性に優れた成形用二軸延伸ポリエステルフィルムを提供すること。

【解決手段】 エチレンテレフタレート単位および/またはエチレンナフタレート単位を主たる構成成分とするポリエステルからなるポリエステルフィルムであって、該ポリエステルフィルムの融点が245℃以上であり、かつ150℃での200%伸長時応力 (F200) と150℃での熱収縮率 (SR) を特定した成形用二軸延伸ポリエステルフィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンテレフタレート単位および／またはエチレンナフタレート単位を主たる構成成分とするポリエステルからなるポリエステルフィルムであって、該ポリエステルフィルムの融点が245℃以上であり、かつ下記式I、IIを満足することを特徴とする成形用二軸延伸ポリエステルフィルム。

$$F200a + F200b \leq 200 \quad \cdots \text{式I}$$

$$-1 \leq SRa + SRb \leq 4 \quad \cdots \text{式II}$$

(ここで、F200aは150℃におけるフィルム任意方向の200%伸長時応力(MPa)、F200bはF200aと直行する幅方向における200%伸長時応力(MPa)、また、SRaは150℃、30分におけるF200aと同方向の熱収縮率(%)、SRbはSRaと直行する幅方向における150℃、30分での熱収縮率(%)を示す)

【請求項2】 前記ポリエステルフィルムの面配向係数が0.11~0.15であり、150℃における該フィルムの任意方向および任意方向と直行する幅方向の破断伸び度がそれぞれ250%以上であることを特徴とする請求項1に記載の成形用二軸延伸ポリエステルフィルム。

【請求項3】 前記ポリエステルフィルムの熱履歴温度が180~245℃であることを特徴とする請求項1~2のいずれかに記載の成形用二軸延伸ポリエステルフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属、木材、紙、樹脂などの表面に加工用シートとして用いられるポリエステルフィルムに関するものである。さらに詳しくは、家具、建材(壁材など)、住宅機器、家電機器、電子機器などの表面材料、また印刷基材として好適な成形用二軸延伸ポリエステルフィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、表面加工用シートとしては、ポリ塩化ビニルフィルムが代表的であり、加工性などの点で好ましく使用されてきた。しかし、該フィルムは火災などによりフィルムが燃焼した際の有毒ガス発生の問題、可塑剤のブリードアウトなどの問題があり、近年の環境影響に対する意識の高まりにより、新しい素材が求められている。

【0003】これらの要求を解決するために、透明なポリエステルフィルムを用いる方法が挙げられるが、従来のポリエステルフィルムでは、耐熱性は良いものの成形加工に必要な伸びが不十分で成形加工性に適さず、改良が望まれていた。ポリエステルフィルムの改良技術としては、例えば特公平6-4276号公報では、ポリエチレンナフタレートフィルムを用いたメンブレンスイッチフィルムが提案され、寸法安定性の良好なフィルムが得られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特公平6-4276号公報の技術では成形加工性が不十分であり、押し込み深さの必要な成形品用途には適さないものであった。従って、本発明の目的とするところは、従来技術の問題点を解消することにより、環境性に優れただけでなく、インモールド成形、エンボス成形などの成形加工性が優れる上に、印刷性、美麗性に優れた成形用二軸延伸ポリエステルフィルムを提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を達成するため、本発明は下記の構成をとる。すなわち、(イ)エチレンテレフタレート単位および／またはエチレンナフタレート単位を主たる構成成分とするポリエステルからなるポリエステルフィルムであって、該ポリエステルフィルムの融点が245℃以上であり、かつ下記式I、IIを満足することを特徴とする成形用二軸延伸ポリエステルフィルム。

$$F200a + F200b \leq 200 \quad \cdots \text{式I}$$

$$-1 \leq SRa + SRb \leq 4 \quad \cdots \text{式II}$$

(ここで、F200aは150℃におけるフィルム任意方向の200%伸長時応力(MPa)、F200bはF200aと直行する幅方向における200%伸長時応力(MPa)、また、SRaは150℃、30分におけるF200aと同方向の熱収縮率(%)、SRbはSRaと直行する幅方向における150℃、30分での熱収縮率(%)を示す)

また、本発明の成形用二軸延伸ポリエステルフィルムは、次の好ましい態様を有している。

(ロ) 前記ポリエステルフィルムの面配向係数が0.11~0.15であり、150℃における該フィルム任意方向および任意方向と直行する幅方向の破断伸び度がそれぞれ250%以上であることを特徴とする(イ)に記載の成形用二軸延伸ポリエステルフィルム。

(ハ) 前記ポリエステルフィルムの熱履歴温度が180~245℃であることを特徴とする(イ)~(ロ)のいずれかに記載の成形用二軸延伸ポリエステルフィルム。

## 【0006】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の望ましい実施の形態について詳細に説明する。

【0007】本発明に使用されるポリエステルとは、エステル結合により構成される高分子量体であり、エチレンテレフタレート単位および／またはエチレンナフタレート単位を主たる構成成分とするポリエステルである必要がある。該組成のポリエステルを使用することで、耐熱性と加工性を両立することができる。なおここで、主たる構成成分であるというのは、ポリエステル中のエチレンテレフタレート単位および／またはエチレンナフタレート単位の構成比率が60モル%以上であることを言

う。

【0008】ポリエステル原料として用いられるジカルボン酸成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキシンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等を使用することができる。このうち本発明におけるポリエステルでは、テレフタル酸および/またはナフタレンジカルボン酸のしめる割合が、ジカルボン酸成分中、好ましくは70モル%以上、より好ましくは85モル%以上、とくに好ましくは95モル%以上であることが耐熱性、生産性の点から好ましい。

【0009】一方、グリコール成分としては、例えばエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族グリコール、ジエチレングリコール等を使用することができる。このうち、エチレングリコールのしめる割合が好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上、とくに好ましくは85モル%以上であることが耐熱性、生産性、コストの点から好ましい。これらのジカルボン酸成分、グリコール成分は2種以上を併用してもよい。

【0010】さらに、本発明の効果を阻害しない限りにおいて、本発明に使用するポリエステルとしてトリメリット酸、トリメシン酸、トリメチロールプロパン等の多官能化合物を共重合したものを使用することもできる。

【0011】本発明に用いるポリエステルは、1種のポリエステルであっても、2種以上のポリエステルのブレンドであってもよいが、加工性を向上させる点で、好ましくはポリエチレンテレフタレートとポリエチレンナフタレートのブレンドである。

【0012】本発明で使用するポリエステルは、接着性、製膜安定性をより向上させるために、ポリエステルの固有粘度が、好ましくは0.50dl/g以上、さらに好ましくは0.55dl/g以上、特に好ましくは0.60dl/g以上である。固有粘度が0.50dl/g未満では、被接着基材への接着性が低下する可能性がある。

【0013】本発明に使用するポリエステルの製造の際の触媒としては特に限定されないが、アルカリ土類金属化合物、マンガ化合物、コバルト化合物、アルミニウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物、チタン/ケイ素複合酸化物、ゲルマニウム化合物などが使用で

きる。中でもチタン化合物、チタン/ケイ素複合酸化物、ゲルマニウム化合物が触媒活性の点から好ましい。

【0014】例えば触媒としてチタン/ケイ素触媒を添加する場合には、テレフタル酸成分とエチレングリコール成分を反応させ、次にチタン/ケイ素複合酸化物、リン化合物を添加し、引き続き高温、減圧下で一定のジエチレングリコール含有量になるまで重縮合反応させポリエステルを得る方法などが好ましく採用される。

【0015】熱安定剤として添加されるリン化合物は特に限定されないが、リン酸、亜リン酸などが好ましく用いられる。

【0016】触媒残存量に関し、本発明のポリエステルフィルムは、成形品の美麗性、耐候性、印刷の耐変色性を良好とする上で、フィルム中の触媒金属残存量M(ミリモル%)と、リン元素残存量P(ミリモル%)の関係が次式を満足することが好ましい。

$$0.3 \leq M/P \leq 5$$

さらに、M/Pの値は、3以下であるとフィルムの生産性、熱安定性が共に良好となり、特に好ましい。

【0017】また、ポリエステル中には平均粒子径0.01~10μmの公知の内部粒子、無機粒子および/または有機粒子などの外部粒子の中から任意に選定される粒子を含有させることができる。ここで10μmを超える平均粒子径を有する粒子を使用すると、フィルムに欠陥が生じる可能性がある。使用できる粒子としては、例えば湿式および乾式シリカ、コロイダルシリカ、珪酸アルミ、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、マイカ、カオリン、クレー、ヒドロキシアパタイト等の無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸、メタクリル酸、ポリエステル、ジビニルベンゼン等を構成成分とする有機粒子等を使用することができる。なかでも、乾式、湿式および乾式コロイド状シリカ、アルミナ等の無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸、メタクリル酸、ポリエステル、ジビニルベンゼン等を構成成分とする有機粒子等が好ましく使用される。これらの内部粒子、無機粒子、有機粒子は二種以上を併用してもよい。また、これらの添加量は、合計で0.01重量%~50重量%の範囲であることが好ましい。0.01重量%未満であれば、フィルム巻き取りが難しくなる可能性があり、50重量%を超えると粗大突起や透明性および製膜性の悪化などを引き起こす可能性が生じる。

【0018】本発明のポリエステルフィルムの融点は、耐熱性及び加工性の点から245℃以上である必要があり、好ましくは245~270℃、さらに好ましくは248℃~270℃である。融点が245℃未満であると耐熱性が劣るため、好ましくない。また、270℃を超えると加工性が低下する傾向となる。

【0019】ここでポリエステルフィルムの融点とは、示差走査熱量計測定法(DSC)の1次昇温(1st

Run)時に検出されるポリマー融解時の吸熱ピーク温度のことである。

【0020】本発明のポリエステルフィルムは、成形性、印刷性、美麗性、寸法安定性を向上させる点から、下記式I、IIを満足することが必要である。

$$F200a + F200b \leq 200 \quad \dots \text{式I}$$

$$-1 \leq SRa + SRb \leq 4 \quad \dots \text{式II}$$

(ここで、F200aは150℃におけるフィルム任意方向の200%伸長時応力(MPa)、F200bはF200aと直行する幅方向における200%伸長時応力(MPa)、また、SRaは150℃、30分におけるF200aと同方向の熱収縮率(%）、SRbはSRaと直行する幅方向における150℃、30分での熱収縮率(%)を示す)。

【0021】式Iにおいて、成形性の点から、150℃におけるフィルム任意方向の200%伸長時応力(F200a)とF200aと直行する幅方向における200%伸長時応力(F200b)の和は200MPa以下である必要があり、好ましくは180MPa以下、特に好ましくは150MPa以下である。また、成形性を各方向で均一良好にする点から、150℃におけるフィルム任意方向の200%伸長時応力(F200a)とF200aと直行する幅方向における200%伸長時応力(F200b)の差の絶対値が0~50MPaであることが好ましく、特に好ましくは0~40MPaである。

【0022】式IIにおいて、150℃、30分におけるF200aと同方向の熱収縮率SRa(%)とSRaと直行する幅方向における150℃、30分での熱収縮率SRb(%)の和は-1~4%の範囲である必要があり、好ましくは、-1~3%、特に好ましくは0~2%である。-1未満あるいは4を越えると、成形後印刷模様が変形するなど寸法安定性が低下する点から、好ましくない。

【0023】また、本発明のポリエステルフィルムの面配向係数は、0.11~0.15であることが、優れた耐衝撃性、成形加工性、折曲げ時の白化防止や高温成形時の弛み防止の点から好ましく、さらに好ましくは0.12~0.15、特に好ましくは0.120~0.145である。

【0024】さらに、各方向への追従性、均一成形成から、面配向係数のばらつきが小さいことが好ましく、フィルムの長手方向または幅方向について3cm間隔で面配向係数を10点測定した際の最大、最小の差が0.02以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.01以下、特に好ましくは0.005以下である。

【0025】また、成形性、および耐衝撃性、ラミネート性から、本発明のポリエステルフィルムの長手方向の屈折率と横方向の屈折率の差(複屈折)は-0.030~0.001であることが好ましく、さらに好ましくは-0.020~-0.003である。

【0026】また、本発明のポリエステルフィルムは、成形性の点から、150℃におけるフィルム任意方向および任意方向と直行する幅方向の破断伸度は、それぞれ250%以上であることが好ましい。さらに好ましくは280%以上であり、特に好ましくは300%以上である。破断伸度が250%未満であると、成形したとき伸びが不足してフィルム剥がれなどの成形不良になりやすい。さらには150℃におけるフィルム任意方向から時計回りに45°傾いた方向の破断伸度と135°傾いた方向の破断伸度の合計は、500%以上であることが好ましく、より好ましくは560%以上である。

【0027】さらに、本発明のポリエステルフィルムの熱履歴温度は、180~245℃の範囲が好ましい。特に好ましくは200~245℃である。熱履歴温度が180℃未満であると寸法安定性が悪化しやすく、また245℃を越えるとフィルム破れなどが生じる可能性がある。

【0028】なお、熱履歴温度は、示差走査熱量分析計測定法(DSC)の1次昇温(1st Run)時に検出される吸熱融解曲線のピーク温度(融点)までの近傍に、熱処理に起因するサブ吸熱ピーク温度を求め、そのサブ吸熱ピーク温度を熱履歴温度とする。

【0029】また、本発明のポリエステルフィルムの結晶化度は、耐熱性、耐衝撃性、寸法安定性の点から、50%以上であることが好ましく、より好ましくは50~55%である。

【0030】また、本発明のポリエステルフィルムの厚みムラは、好ましくは15%以下、特に好ましくは10%であることが、印刷性、加工性などの点から好ましい。

【0031】本発明のポリエステルフィルムは、フィルムへの印刷性、加工性、接着性などの点から、ぬれ表面張力が50mN/m以上であることが好ましく、さらに好ましくは56mN/m以上である。ぬれ表面張力が50mN/m以上のフィルムは、表面処理を施すことにより製造可能であり、例えばコロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、紫外線照射処理、電子線照射処理、化学薬品処理、物理的粗面化処理、表面塗布処理などの方法が挙げられるが、本発明の効果を損なわない範囲であれば、処理方法は特に限定されない。中でも、コロナ放電処理は簡便かつ有効な手法であり、好ましく用いることができる。

【0032】また本発明のポリエステルフィルムには、各種コーティングを施してもよく、その塗布物質、方法、厚みは、本発明の効果を損なわない範囲であれば、特に限定されない。

【0033】また、本発明のポリエステルフィルムは、印刷後の美麗性の点から、フィルムの60°鏡面光沢度は、好ましくは60%以上、特に好ましくは90%以上である。

【0034】本発明のポリエステルフィルムは、フィルムと被接着基材との接着性及び接着後の加工性を向上させる点から、カルボキシル末端基量が、好ましくは20～60当量/トン、さらに好ましくは30～50当量/トンであるものがよい。

【0035】本発明のポリエステルフィルムは、ポリエステルを二軸延伸したものである必要がある。二軸延伸することにより、耐熱性と寸法性の優れたフィルムを得ることができる。

【0036】また、本発明のポリエステルフィルムは、種類の異なるポリエステルを用いて、たとえば特開平9-24588号公報に示されるような積層構造とすることができる。かかる積層フィルムの積層形態は、特に限定されないが、たとえば1層をアルファベット一文字で表した場合、A/B、B/A/B、C/A/Bなどの積層形態を挙げることができる。

【0037】本発明の成形用二軸延伸ポリエステルフィルムの厚みは、成形性、基材に対する被覆性、基材表面の保護性、意匠性の点で、10～500 $\mu$ mであることが好ましく、さらに好ましくは15～300 $\mu$ mであり、特に好ましくは20～200 $\mu$ mである。

【0038】本発明のポリエステルフィルムの製造方法としては、特に限定されないが、例えばポリエステルの必要に応じて乾燥した後、公知の溶融押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押し出し、静電印加などの方式によりキャストイングドラムに密着させ、冷却固化し、未延伸シートを得た後、かかる未延伸シートを延伸する方法が挙げられる。

【0039】かかる延伸方式としては、同時二軸延伸、逐次二軸延伸のいずれでもよい。すなわち、未延伸シートをフィルムの長手方向及び幅方向に延伸、熱処理し、目的とする面配向度のフィルムを得る方法が採用される。これらの方式の中では、フィルムの品質の点で、テンター方式によるものが好ましく、長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する逐次二軸延伸方式、または幅方向に延伸した後、長手方向に延伸する逐次二軸延伸方式、または長手方向、幅方向をほぼ同時に延伸していく同時二軸延伸方式等が面配向係数のばらつき抑制、厚みムラ抑制の点から好ましく用いられる。

【0040】二軸延伸の延伸倍率としては、長手方向、幅方向のそれぞれの方向に、1.6～4.2倍、好ましくは1.7～4.0倍である。この場合、長手方向、幅方向の延伸倍率はどちらを大きくしてもよく、同一としてもよい。

【0041】また、延伸速度は1,000%/分～20,000%/分であることが好ましい。また、延伸温度はポリエステルのガラス転移温度以上、(ガラス転移温度+100)℃以下であれば任意の温度とすることができるが、好ましくは80～170℃の範囲で延伸するのが好ましい。

【0042】さらに好ましい方法として、150℃におけるフィルムの伸度を向上させやすい点で、長手方向は多段延伸することが好ましい。目的とするフィルムの面配向度にもよるが、まず第1段目でT<sub>g</sub>以上、(T<sub>g</sub>+50)℃以下の範囲で縦(長手方向)延伸し、さらに第2段目でT<sub>g</sub>以上、(T<sub>g</sub>+100)℃以下の範囲で縦延伸することが好ましく用いられる。縦倍率は第1段目で1.2～2.0倍の範囲、第2段目で1.5～2.0倍の範囲が好ましい。もちろん3段以上の多段延伸を行ってもよい。

【0043】未延伸シートを二軸延伸した後に、フィルムの熱処理を行うことが好ましい。この熱処理は、オーブン中、あるいは、加熱されたロール上等、従来公知の任意の方法で行うことができる。熱処理は、フィルム温度120℃以上245℃以下の任意の温度とすることができるが、好ましくは180～245℃である。

【0044】また熱処理時間は任意の時間とすることができるが、好ましくは1～60秒間行うのがよい。なお、かかる熱処理はフィルムをその長手方向および/または幅方向に弛緩させつつ行ってもよい。さらに、再延伸を各方向に対して1回以上行ってもよく、その後、熱処理を行ってもよい。

【0045】また、熱収縮性を良好にする点から、2段以上の多段熱処理ゾーンを設けてフィルムを熱処理することが好ましい。例えば、150℃での良好な熱収縮性が必要な場合、第1段目熱処理ゾーンは180℃以上245℃以下の任意の温度、より好ましくは185℃以上245℃以下とし、第2段目熱処理ゾーンは150℃以上第1段目熱処理ゾーン温度以下の温度範囲とすることが好ましい。さらに好ましくは3段以上の多段熱処理ゾーンを設けて、目的とする熱収縮率の温度まで徐々に冷却することが好ましい。

【0046】本発明の成形用二軸延伸ポリエステルフィルムは、成形用途に用いられる。すなわち、成形用途であればとくに限定されないが、たとえば金属、木材、紙、樹脂などに密着させ、貼り合わせて用いることができる。具体的には、これらの被接着素材表面に、印刷等により絵柄層または着色層を設けた後に、熱接着または接着剤を介して本発明のポリエステルフィルムを貼り合わせたり、本発明のポリエステルフィルムに印刷等により絵柄層または着色層を設け、その絵柄層または着色層側を各種被接着素材に貼り合わせて用いることができる。

【0047】ここで接着剤としては、例えば、ユリア樹脂系接着剤、メラミン樹脂系接着剤、フェノール樹脂系接着剤、 $\alpha$ -オレフィン樹脂系接着剤、水性高分子とイソシアネートの混合物による接着剤、エポキシ系接着剤、溶液型酢酸ビニル樹脂系接着剤、エマルジョン型酢酸ビニル樹脂系接着剤、アクリルエマルジョン系接着剤、ホ

ットメルト接着剤、シアノアクリレート系接着剤、ポリウレタン系接着剤、クロロプレンゴム系接着剤、ニトリルゴム系接着剤、SBR系接着剤、変性ゴムエマルジョン系接着剤、エチレン共重合樹脂系接着剤、レゾルシン系接着剤、天然ゴム系接着剤、セルロース系接着剤、でんぷん質糊料、デキストリン等を使用することができる。

【0048】本発明の成形用二軸延伸ポリエステルフィルムは、転写インモールドなどにも好適に用いることができる。具体的には、本発明のポリエステルフィルムを使用し、本発明のフィルム/離型層/トップ層（ハードコート層）/印刷層/接着層からなる多層シートを製作し、その上に樹脂を流し込み、本発明のフィルムを剥離することにより、印刷と部材の成形を同時に行う用途、などに好適に用いることができる。なお、ここで、/は、積層を表す。

【0049】また、本発明の成形用二軸延伸ポリエステルフィルムは、インジェクションモールドデコレーションなどの成形用途にも好適に用いることができる。

【0050】転写インモールド、またはインジェクションモールドデコレーションなどに用いる樹脂としてはとくに限定されないが、例えばABS樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネートなどがフィルムとの接着性・密着性が良好であるため好ましく用いられる。

【0051】本発明の成形用二軸延伸ポリエステルフィルムは、エンボス加工、印刷などの各種表面加工を施して成形に使用することができ、例えば、フィルムに印刷した後、銅板に貼り合わせ、折り曲げ加工、圧縮加工などの成形を行い、家具、建材（壁材など）、住宅機器、家電機器、電子機器の表面材料、また印刷基材として好適に使用することができる。

【0052】

【実施例】次に、本発明の効果を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。まず、特性値の測定方法および評価方法を以下に示す。

【0053】〔特性値の測定方法・評価方法〕

(1) 融点(T<sub>m</sub>)、熱履歴温度

Seiko Instrument (株) 製示差走査熱量分析装置DSC II型を用い、フィルム試料5mgを室温から昇温速度10℃/分で昇温した際の、吸熱融解曲線のピーク温度を融点(T<sub>m</sub>)とした。また熱履歴温度は、1次昇温(1st Run)した際の、吸熱融解曲線のピーク温度(融点)までの近傍に、熱処理に起因するサブ吸熱ピークが検出される。このサブ吸熱ピーク温度を熱履歴温度とした。

【0054】(2) 固有粘度

ポリエステルをオルソクロロフェノールに溶解し、25℃において測定した。

【0055】(3) 200%伸長時応力(F<sub>200</sub>)、

破断伸度

フィルム試料の任意方向および任意方向と直行する幅方向(時計回りに90°傾いた方向)のフィルム試料から、各方向に長さ150mm、幅10mmの試料を切り出し、150℃の条件で、ASTM-D-882-81(A法)に従い測定した。得られた応力-歪曲線から各方向の200%伸長時の応力および破断伸度を求めた。

【0056】(4) 熱収縮率(SR)

フィルム試料の任意方向および任意方向と直行する幅方向の標線間を200mmにとり、フィルムを10mmに切断し、フィルム試料を長さ方向に吊し、1gの荷重を長さ方向に加えて、150℃の熱風を用い30分間加熱した後、標線間の長さを測定し、フィルムの収縮量を原寸法に対する割合として百分率(%)で求めた。なお、フィルムが伸長したものはマイナス(-)表示した。

【0057】(5) 面配向係数(f<sub>n</sub>)、複屈折(Δn)

アタゴ(株)製アッペ屈折計を用い、ナトリウムD線(波長589nm)を光源として、フィルムの屈折率の測定を行った。フィルム面内の任意方向の屈折率n<sub>γ</sub>、それに直行する横方向の屈折率n<sub>β</sub>および厚み方向の屈折率n<sub>α</sub>を求め、下記式により面配向係数(f<sub>n</sub>)、複屈折(Δn)を求めた。

$$f_n = (n_\gamma + n_\beta) / n_\alpha$$

$$\Delta n = n_\gamma - n_\beta$$

(6) 平均粒子径

フィルムから樹脂をプラズマ低温灰化処理法で除去し、粒子を露出させる。ここで、処理条件は、樹脂が灰化するが粒子がダメージを受けない条件を選択する。これを走査型顕微鏡で粒子数5,000~10,000個を観察し、粒子画像を画像処理装置で処理し、円相当径から平均粒子径を求めた。粒子が内部粒子の場合、フィルム断面を切断し、厚さ0.1~1μm程度の超薄切片を製作し、透過型電子顕微鏡を用いて倍率5,000~20,000程度で写真を撮影(10枚:25cm×25cm)し、内部粒子の平均分散径を円相当径より計算した。

【0058】(7) 印刷性

印刷前のフィルムを100℃×30分の熱処理をして、その後、4色のシルク印刷を行った。各色の印刷後には、それぞれ80℃×30分の乾燥を行った。このときの印刷精度、鮮明さにより、以下の基準で印刷性の判定を行った。

○: 鮮明であり、各色の印刷ズレは目視レベルで見受けられない。

△: 約20cmの距離に目を近づけて目視にて観察したレベルでは印刷のズレなどが若干見受けられるが、20cm以上離れて観察したレベルでは概ね外観は良好である。

×: 各色での印刷ズレが見受けられ、また印刷にムラが

生じて著しく外観が悪い。

(○、△：合格、×：不合格)。

【0059】(8) 成形性

フィルムに245℃に加熱したABS樹脂を流し込み(射出成形)、表面がフィルムで覆われた家電タッチパネルを作製した。このときのフィルムの成形状態を目視で観察し、下記基準により判定を行った。

○：外観が極めて良好である。

△：若干のシワが観察できるが、実用上問題ないレベルである。

×：フィルムに破断が観察される。または、大きなシワが入り著しく外観が悪い。

(○、△：合格、×：不合格)。

【0060】(9) 美観性

フィルムにアルミニウムを蒸着後、蒸着面の反対面から蒸着光沢の鮮明さを目視観察した。ここで、アルミニウム蒸着は、フィルムをフィルム走行装置を具備した真空蒸着装置内にセットし、冷却金属ドラムを介して走行させる。この時、アルミニウム金属を加熱蒸発させながら、蒸着を行う。走行フィルム面にアルミニウム金属を凝集堆積させ、アルミニウム蒸着層を形成して巻き取る。蒸着後、真空蒸着装置内を常圧に戻して巻き取ったフィルムをスリットし蒸着フィルムとした。この蒸着フィルムのアルミニウム蒸着膜層の厚みは45nmであった。蒸着膜層の厚みは、フィルムの断面を透過型電子顕微鏡(TEM)にて下記の条件で写真撮影して測定した。

装置：日本電子(株)製JEM-1200EX

観察倍率：40万倍

加速電子：100kV。

蒸着光沢の鮮明さは、以下の基準で美観性の判定を行った。

○：蒸着光沢が極めて鮮明である。

△：蒸着光沢が鮮明さにやや欠けるが外観上問題ない。

×：蒸着光沢が曇っており、著しく外観が悪い。

(○、△：合格、×：不合格)。

【0061】(実施例1) ポリエステルとして、平均粒径1.0μmの酸化珪素粒子を0.1重量%含有するポリエチレンテレフタレート(マグネシウム化合物およびアンチモン化合物系触媒、固有粘度0.65dl/g、融点257℃)ベレットを用い、180℃で4時間減圧乾燥した。乾燥後、溶融押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押出し、静電印加(6kV)により鏡面冷却ドラムに密着させ、冷却固化して未延伸シートとした。この未延伸シートを、まず105℃で7秒間予熱後、長手方向に第1段目で120℃加熱ロールにて1.5倍、第2段目で115℃加熱ロールにて1.87倍、縦トータル倍率2.8倍の延伸を行い、さらに温度95℃で6秒間予熱後、115℃加熱ゾーンで幅方向に2.9倍延伸した後、熱処理を第1段目でフィルム温度

236℃にて幅方向に4%の弛緩、第2段目でフィルム温度155℃にて幅方向に1%の弛緩で各5秒間行い、厚み75μmの成形用二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの片面にコロナ放電処理を行い評価を行った。結果を表1に示した。

【0062】(実施例2) ポリエステルとして、実施例1と同じポリエチレンテレフタレート50重量部およびポリエチレンナフタレート(マグネシウム化合物およびアンチモン化合物を触媒として、リン酸を添加して重合、固有粘度0.69dl/g、融点270℃)50重量部をブレンドしたベレットを用い、そのベレットを乾燥し、押出機に供給して実施例1と同様の方法で未延伸シートを作製した。次いで、該未延伸シートを、110℃で6秒間予熱後、長手方向に第1段目で120℃加熱ロールにて1.5倍、第2段目で115℃加熱ロールにて1.67倍、縦トータル倍率2.5倍の延伸を行い、100℃で6秒予熱後、横方向に115℃で2.9倍に延伸、第1段目でフィルム温度246℃にて幅方向に4%の弛緩、熱処理を第2段目でフィルム温度155℃にて幅方向に1%の弛緩で各5秒間行い、その他の条件を表1の条件とした以外は、実施例1と同様にして厚み75μmの成形用二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。結果を表1に示した。

【0063】(実施例3) ポリエステルとして、平均粒径0.2μmのアルミナ粒子を0.05重量%含有するポリエチレンテレフタレート(アンチモン系触媒、固有粘度0.6dl/g、融点256℃)を用い、そのベレットを180℃4時間真空乾燥して溶融押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押出し、静電印加(6kV)により鏡面冷却ドラムに密着させ、冷却固化して未延伸シートとした。この未延伸シートを100℃で4秒予熱後、長手方向と幅方向ともに第1段目で120℃にて1.5倍、第2段目で115℃にて2.0倍、トータル倍率3.0倍で同時二軸延伸し、熱処理を長手方向と幅方向ともに第1段目でフィルム温度220℃で4%の弛緩、第2段目でフィルム温度155℃で1%の弛緩、各3秒間行い、厚み100μmの成形用二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの片面にコロナ放電処理を行い評価を行った。結果を表1に示した。

【0064】(実施例4) ポリエステルとして、実施例1で用いたポリエチレンテレフタレート80重量部およびポリプロピレンテレフタレート(チタン系触媒、固有粘度0.9dl/g、カルボキシル末端基10当量/トン、M/P=5)20重量部をブレンドしたものを、それを150℃で5時間減圧乾燥し、押出機に供給し実施例1と同様の方法で未延伸シートを作製した。次いで、該未延伸シートを、95℃で4秒間予熱後、長手方向に第1段目で115℃加熱ロールにて1.5倍、第2段目で120℃加熱ロールにて2.07倍、縦トータル倍率

3. 1倍の延伸を行った以外は、実施例1と同様にして厚み75 $\mu$ mの成形用二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの片面にコロナ放電処理を行い評価を行った。結果を表1に示した。

【0065】(比較例1)ポリエステルとして、平均粒径1.0 $\mu$ mの炭酸カルシウム粒子(0.1重量%)を含有するイソフタル酸11モル%共重合ポリエチレンテレフタレート(マグネシウム系+アンチモン系触媒、固有粘度0.60dl/g、カルボキシル末端基25当量/トン、M/P=6)を重合したポリエステルを用い、延伸条件を90℃で6秒間予熱後、長手方向に95℃で3.1倍に延伸し、110℃で6秒予熱後、幅方向に115℃で3.1倍に延伸した後、熱処理をフィルム温度180℃にて幅方向に2%の弛緩、5秒間行った以外は、実施例1と同様にして、厚み75 $\mu$ mの二軸延伸ポリエステル\*

\*テルフィルムを得た。得られたフィルムの片面にコロナ放電処理を行い評価を行った。ポリエステルフィルムの融点は、238℃であった。結果を表2に示した。

【0066】(比較例2)ポリエステルとして、実施例1のポリエチレンテレフタレートを用い、延伸条件を95℃で7秒間予熱後、100℃に加熱したロールにて長手方向に3.5倍の延伸を行い、さらに温度115℃で5秒間予熱後、幅方向に115℃で3.3倍延伸した後、フィルム温度で210℃で幅方向に5%の弛緩、5秒間の熱処理を行った以外は、実施例1と同様にして、厚み75 $\mu$ mの二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの片面にコロナ放電処理を行い評価を行った。結果を表2に示した。

【0067】

【表1】

表 1			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	
ポリマー			PET	PET (50) PEN (50)	PET	PET (80) PPT (20)	
粒子 添加量 (wt%)			シリカ 0. 10	シリカ 0. 05	アルミナ 0. 05	シリカ 0. 08	
融点 T <sub>m</sub> (°C)			257	263	256	248	
固有粘度 (dl/g)			0. 66	0. 67	0. 60	0. 77	
延 伸 条 件	延伸方式		逐次2軸	逐次2軸	同時2軸	逐次2軸	
	縦	予熱温度・時間	105℃×7秒	110℃×6秒	100℃×4秒	95℃×4秒	
		1段延伸温度・倍率	120℃×1.5	120℃×1.5	120℃×1.5	115℃×1.5	
		2段延伸温度・倍率	115℃×1.87	115℃×1.67	115℃×2.0	120℃×2.07	
		トータル延伸倍率	2. 8	2. 5	(3. 0)	3. 1	
	横	予熱温度・時間	95℃×6秒	100℃×6秒	—	95℃×6秒	
		延伸温度・倍率	115℃×2.9	115℃×2.9	—	115℃×2.9	
	熱 処 理	1	711温度・時間	236℃×5秒	246℃×5秒	220℃×3秒	236℃×5秒
			弛緩 (%)	4. 0	4. 0	4. 0	4. 0
		2	711温度・時間	155℃×5秒	155℃×5秒	155℃×3秒	155℃×5秒
			弛緩 (%)	1. 0	1. 0	1. 0	1. 0
厚み (μm)			75	75	75	75	
フ ィ ル ム 特 性	F200a (0°)+F200b (90°) (MPa)		165	125	145	115	
	F200a (90°)+F200b (135°) (MPa)		145	115	160	115	
	SRa (0°)+SRb (90°) (%)		2. 2	1. 5	2. 8	2. 2	
	SRa (90°)+SRb (135°) (%)		2. 1	1. 6	2. 8	2. 2	
	面配向係数 f <sub>n</sub>		0. 142	0. 135	0. 147	0. 145	
	破断伸度 (%) at150℃	0°	350	380	340	330	
		45°	330	310	300	290	
		90°	260	250	290	280	
		135°	310	310	320	360	
	熱履歴温度 (°C)		233	243	217	232	
評 価	印刷性		○	○	○	○	
	成形性		○	△	○	○	
	美麗性		○	○	○	○	

【0068】

※ ※【表2】

表2

		比較例1	比較例2
ポリマー		PET/I	PET
粒子		炭酸カルシウム	シリカ
添加量 (wt%)		0.10	0.10
融点 $T_m$ (°C)		238	257
固有粘度 (dl/g)		0.60	0.65
延伸条件	延伸方式	逐次2軸	逐次2軸
	縦		
	予熱温度・時間	90°C×6秒	95°C×7秒
	延伸温度・倍率	95°C×3.1	100°C×3.5
	横		
	予熱温度・時間	110°C×6秒	115°C×5秒
	延伸温度・倍率	115°C×3.1	115°C×3.3
熱処理	7/11温度・時間	180°C×6秒	210°C×5秒
	弛緩 (%)	2	5
厚み (μm)		75	75
特性	F200a(0°)+F200b(90°) (MPa)	265	280
	F200a(45°)+F200b(135°) (MPa)	240	270
	SRa(0°)+SRb(90°) (%)	4.8	1.0
	SRa(45°)+SRb(135°) (%)	5.0	0.9
	面配内係数 $f_n$	0.159	0.163
	破断伸度 (%)		
	at150°C		
	0°	260	240
	45°	230	210
	90°	200	170
	135°	230	210
	熱履歴温度 (°C)	176	207
評価	印刷性	×	○
	成形性	×	×
	美麗性	×	×

【0069】なお、表中の記号は次の通りである。

PET : ポリエチレンテレフタレート

PEN : ポリエチレンナフタレート

PPT : ポリプロピレンテレフタレート

PET/I : イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート

F200a(0°) : フィルム試料の任意方向の150°Cでの200%伸長時応力 (MPa)

F200a(45°) : フィルム試料の任意方向と時計回りに45°傾いた方向の150°Cでの200%伸長時応力 (MPa)

F200b(90°) : フィルム試料の任意方向と時計回りに90°傾いた方向の150°Cでの200%伸長時応力 (MPa)

F200b(135°) : フィルム試料の任意方向と時計回りに135°傾いた方向の150°Cでの200%伸長時応力 (MPa)

SRa(0°) : フィルム試料の任意方向の150°Cでの熱収縮率 (%)

SRa(45°) : フィルム試料の任意方向と時計回りに45°傾いた方向の150°Cでの熱収縮率 (%)

SRb(90°) : フィルム試料の任意方向と時計回りに90°傾いた方向の150°Cでの熱収縮率 (%)

\*SRb(135°) : フィルム試料の任意方向と時計回りに135°傾いた方向の150°Cでの熱収縮率 (%)

30 記号中の角度の意味は、以下の通りである。

【0070】0° : フィルム試料の任意方向

45° : フィルム試料の任意方向と時計回りに45°傾いた方向

90° : フィルム試料の任意方向と時計回りに90°傾いた方向

135° : フィルム試料の任意方向と時計回りに135°傾いた方向

表1の結果から分かるように、実施例1~4で得られた成形用二軸延伸ポリエステルフィルムは、印刷性、成形性、美麗性のいずれにも優れたフィルムであった。一方、表2から分かるように、比較例1で得られたポリエステルフィルムは、融点が低く、印刷性、成形性、美麗性全てが劣っていた。また、比較例2で得られたフィルムは、伸長時応力が本発明の範囲を外れるものであり、成形性と美麗性が劣っていた。

【0071】

【発明の効果】本発明で得られた成形用二軸延伸ポリエステルフィルムにより、環境性、寸法安定性、印刷性、成形性、美麗性に優れた成形用二軸延伸ポリエステルフィルムを提供できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA45 AA46 AA84 AF13Y  
AF21Y AF61Y BB08 BC01  
4F210 AA24E AA26E AG01 QA02  
QC05 QG01 QG18 QW12